

架橋剤ハンドブック

山下 晋三 編
金子 東助

大 成 社

架橋剤ハンドブック

定価 28,000円

昭和56年10月20日 初版第1刷

編 者 山 下 晋 三

金 子 東 助

発行者 佐 々 木 英 男

印 刷 小宮山印刷工業株式会社

発行所 株式会社 大 成 社

東京都中央区京橋2-7-12

電話 東京(03)561-0246, 1723

振 替 東 京 5-19947 番

3. 有機過酸化化物による架橋

ポリイソブチレンなど一部のポリマーを除き、大抵の重合体は有機過酸化化物で架橋する(II・5)。有機過酸化化物としてはジアルキルペルオキシド、*tert*-ブチルパーベンゾエートやパーエステルが広く用いられる。ジ-*tert*-ブチルペルオキシドは揮発性の液体であるため、ジクミルペルオキシドがよく用いられる(表10⁷²⁾参照)。²⁾

有機過酸化化物で架橋したエラストマーは高温下における耐クリープ性にすぐれ、耐熱性に富んでいるが、硫黄-加硫促進剤架橋物にくらべると強度特性において劣る。

3.1 有機過酸化化物の分解

代表的な有機過酸化化物の化学構造と性質を表10⁷²⁾に示す。1分間で、 $-O-O-$ グループの濃度が初期濃度の半分になるための温度は、過酸化物の分解速度の指標となるものであり、同時に加工温度や架橋温度設定の指針ともなる。この温度が低いものは一定の架橋温度での分解速度が大となる(III・2, III・3参照)。

架橋において重要なことは、過酸化物の分解しやすさの他に架橋に寄与する有効なラジカル量が問題となる。この値は有効官能基数と呼ばれ²⁾、配合量の目安となる。この値は、過酸化物1分子中に含まれる $-O-O-$ 数と必ずしも一致しないことに注意すべきである(表10)。

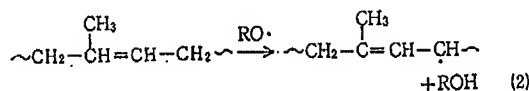
3.2 不飽和重合体に対する反応

有機過酸化物の分解で生成するラジカルは、不飽和重合体の構造によって種々の反応を行う。それらの素反応についてまとめると次のようになる。

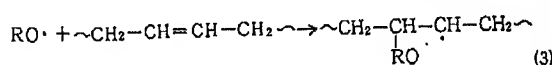
(i) 過酸化物の分解



(ii) 開始剤ラジカルの水素引抜反応(開始反応)

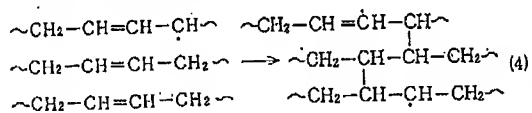


(iii) 開始剤ラジカルが付加反応(開始反応)^{3, 4)}



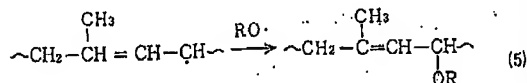
シス-1, 4-ポリイソブレンでは式(3)よりも式(2)の反応が優先する。

(iv) ポリマーラジカルの二重結合への連鎖付加反応(成長反応)



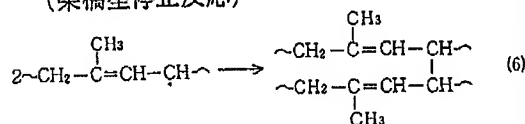
この反応は1, 4-ポリブタジエン、とくに1, 2-ポリブタジエンに起りやすい(さらに式8参照)。

(v) ポリマーラジカルへの開始剤ラジカルが付加反応(非架橋型停止反応)



この反応は過酸化ベンゾイル(BPO)を用いた時に起りやすい⁵⁾。BPO架橋ジエン系ゴムの耐熱性が悪い一つの理由とも考えられる。

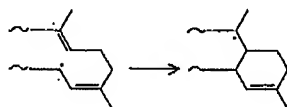
(vi) ポリマーラジカル間のカップリング反応(架橋型停止反応)



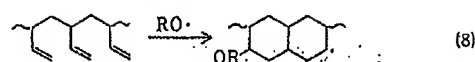
分子間架橋反応には式(4)と(6)の二型式がある。シス-1, 4-ポリイソブレンをジクミルペルオキシドで架橋すると式(6)の反応が優勢となる⁶⁻⁸⁾。一方、ポリブタジエンでは式(4)の連鎖付加反応が起る^{9, 10)}。したがって、過酸化物の架橋効率(3・3参照)は後者の方が高い。この理由として、1, 4-

ポリイソブレンにおけるメチル基の立体障害や、超共役による1,4-ポリイソブレンラジカルの安定性が考えられる。

(iv) ポリマーラジカルの環化反応 (分子内移動反応)



(7)



(8)

式(8)の環化反応も反応条件によって起ることが報告されている⁴⁾。1,2-ポリブタジエンはとくに起りやすい¹¹⁾⁸⁷⁾。

不飽和ポリエステルならびにジアリルフタレートに対する有機過酸化物による架橋についてはⅢ・9, V・2を参照されたい。

表10 有機過酸化物架橋剤⁷²⁾

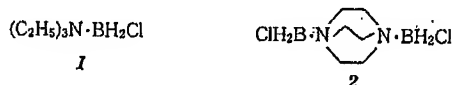
ペルオキシド	構造式	分子量	下記の半減期を得る温度 1 min 10 h		有効官能基数	ΔE (kcal/mol)	引火点 (°C)
Benzoyl peroxide (BPO)		242	130	74	1	31.1	易燃
<i>t</i> -Butyl peroxybenzoate (Z)		194	170	104	1	35.5	118
Dicumyl peroxide (DCP)		270	171	117	1	40.6	—
<i>t</i> -Butyl cumylperoxide (C)		208	176	120	1	38.2	80
<i>t</i> -Butyl peroxide (D)		146	186	124	1	37.3	9 揮発性 大につき 混練に 注意
2,5-Dimethyl-2,5-di- <i>t</i> -butyl peroxyhexane (2,5B)		290	179	118	1	36.3	—
2,5-Dimethyl-2,5-di- <i>t</i> -butyl peroxyhexyne-3 (Hexyne-3)		286	193	135	2	36.7	92以上
2,4-Dichlorobenzoyl peroxide (DC-BPO)		380	121	53	1	25.4	—
Di- <i>t</i> -butyl peroxy di-isopropyl benzene (P)		338	175	113	2	—	—
1,1-bis(<i>t</i> -Butyl peroxy)-3,3,5-trimethylcyclohexane (3M)		302	148	90	1	33.2	57~58

14. ボラン，ほう酸，りん化合物による架橋

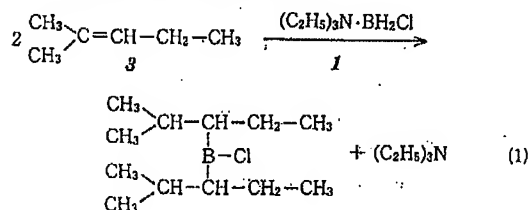
アミン-ボランコンプレックスは二重結合に対する付加反応により、またほう酸はポリビニルアルコールなどにおける水酸基に対する縮合反応によってそれぞれ架橋する。水酸基末端液状ゴムは亜りん酸エチルや亜りん酸トリフェニルなどで三次元化する。

14.1 ボランによる架橋¹⁾

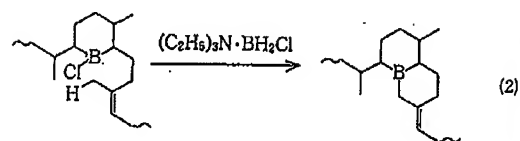
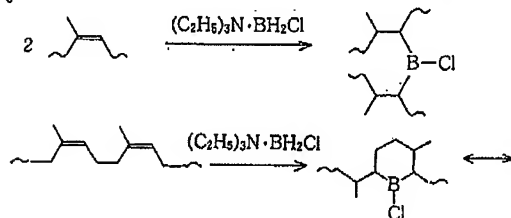
BH_3 (boron hydride) は二重結合を有するポリマーの架橋剤となるが、その反応性が高いため実用的ではない。しかし、トリエチルアミン-クロルボラン (1) やトリエチレンジアミン-ビスクロルボラン (2) などは、水素発生や内部環化反応が少く、架橋剤としては好ましい。



1 は 2-メチルペン-2-エン (3) に対してほとんど定量的に反応が進行する。



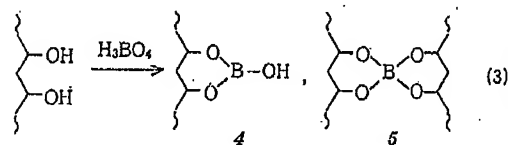
シス-ポリイソプレンに対する架橋反応は非常に複雑であるが、次のような機構が提出されている。



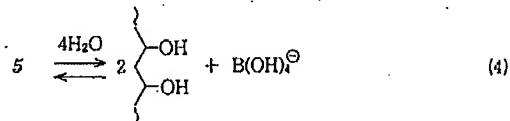
平坦架橋を示し、120℃、10分の架橋条件で得られたイソプレンゴム架橋体の引張試験結果は150℃、30分で得られた結果とあまり変らない。しかし、架橋ゴムの応力緩和やクリープが大きいのが欠点である。まだ実用化はされていない。

14・2 ほう酸による架橋

ポリビニルアルコール (PVA) はほう酸の希薄溶液中では4の生成物を得るが、濃厚溶液中では5のような架橋体を得る²⁾。



ポーレート架橋 PVA ゲル 5 の架橋点は温度上昇によって解離する(式 4)³⁾。



架橋点の解離に要する活性化エネルギーは 6 kcal/mol である³⁾。

14・3 りん化合物

ジオールと亜りん酸エチルのトランスエステル化によってポリマーが形成される⁴⁾。

